

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-160138

(43)Date of publication of application : 03.06.1992

(51)Int.Cl. C22F 1/18

(21)Application number : 02-283846 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 22.10.1990 (72)Inventor : ANADA HIROYUKI
KODAMA TSUYOSHI

(54) MANUFACTURE OF HIGH CORROSION RESISTANT ZIRCONIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve uniform corrosion resistance by specifying hot-working temp. and cooling velocity after hot-working at the time of executing the hot-working and cold-working after executing β -treatment with the specific cooling velocity.

CONSTITUTION: To Zr alloy executed the β -treatment at $>50^\circ$ C/sec the cooling velocity, the hot-working for working this alloy into the prescribed shape is executed at $700-825^\circ$ C. This hot-working temp. contributes to uniform distribution after working intermetallic compound and also effectively acts on improving the uniform corrosion resistance. Further, in the case this cooling velocity exceeds 1° C/sec, growth of the intermetallic compound becomes insufficient and the improvement of uniform corrosion resistance is not obtd. The Zr alloy obtd. with this method has excellent uniform corrosion resistance and can be used for long term under atmosphere of high temp. and high pressure water or steam, in the case of using to e.g. an atomic furnace fuel member.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-160138

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)6月3日

C 22 F 1/18

E

9157-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高耐食性ジルコニウム合金の製造方法

⑯ 特 願 平2-283846

⑰ 出 願 平2(1990)10月22日

⑱ 発 明 者 穴 田 博 之 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 小 玉 強 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性ジルコニウム合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ジルコニウム合金に50℃/秒以上の冷却速度でB処理を行った後、熱間加工を行い、次いで600℃以下まで冷却し、さらに冷間加工を行う高耐食性ジルコニウム合金の製造方法において、

(i) 前記熱間加工は700～825℃の範囲で行うこと、および

(ii) 前記熱間加工後の冷却速度を1℃/秒以下とすること

を特徴とする高耐食性ジルコニウム合金の製造方法。

(2) 前記熱間加工後かつ前記冷間加工前および/または前記冷間加工後に、700～825℃の範囲で焼鈍を行うことを特徴とする請求項1記載の高耐食性ジルコニウム合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高耐食性ジルコニウム合金の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、特に原子炉における高温・高圧の水または水蒸気中で使用される部材用として好適な高耐食性ジルコニウム合金の製造方法に関する。

(従来の技術)

現在、ジルコニウム合金は、原子炉の炉心の冷却を水で行う加圧水型軽水炉(以下、本明細書においては「PWR」という)の燃料被覆管および炉心構造材料として使用されている。このジルコニウム合金の特性として、強度等の適当な機械的性質を有すること、熱中性子吸収断面積が小さいこと、および良好な耐食性を有することが知られている。

このジルコニウム合金のうち、これまで使用されてきた代表的なものとしては、ジルカロイ2(JIS ZrTN8020)およびジルカロイ4(JIS ZrTN8040)がある。

これらのジルコニウム合金材料は現在のPWRの運転条件下において必要とされている機能を充

分に有しており、工業上の問題は何ら生じていない。しかし、PWRの経済性をさらに向上させるために、燃料の燃焼度を向上させる（すなわち、燃料の使用期間を延長する等）ことが検討され始めており、PWRの燃料被覆管および炉心構造材料に用いられているジルコニウム合金に対しては、高耐食性が求められるようになっている。

一般的に、ジルコニウム合金の腐食は、原子炉内において、長期間にわたり高温・高圧の冷却水に接することにより発生し、さらに中性子の照射を受けることにより腐食速度が加速される。

このような、燃料被覆管および炉心構造材料としてのジルコニウム合金の腐食の問題に対処するため、ジルコニウム合金管の製造工程において、その初期のピレット段階において、合金元素を均質化させることおよび金属間化合物を微細に分散させることを目的として、β処理と呼ばれる溶体化処理、例えば1025～1050℃の範囲に加熱しておいて、50℃/秒以上の冷却速度で急冷する処理を施すことが広く行われている。

術が提案されている。

この技術は、略述すれば、押出加工直後の焼鈍および/または冷間圧延における中間焼鈍を従来よりも相当長時間行うことにより、微細に析出させていた金属間化合物の粒径を適当な大きさに成長させて、耐均一腐食性の向上を図った技術である。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、これらの技術によっても、前述のように、ジルコニウム合金管は長期間にわたり、高温・高圧の水または水蒸気に接するために、ジルコニウム管の外表面にやはり均一腐食が発生してしまう。

したがって、燃料の使用期間の延長等を図る場合には、ジルコニウム合金の耐均一腐食性のレベルを現状よりもさらに向上させる必要がある。

しかし、従来より提案されている技術では、一度微細に析出した金属間化合物を、最適な粒径の金属間化合物に成長させるために相当の長時間を要する。すなわち、極めて長時間の焼鈍を要する

従来のPWRの運転条件においては、ジルコニウム合金の耐均一腐食性（全面についてはほぼ同一の速度で進行する均一腐食に抵抗する性質）は、この溶体化処理を行うことにより、十分に確保されてきた。

しかし、このような従来から行われてきたβ処理による耐均一腐食性の向上対策のみに頼ったのでは、前述したように、今後実施されようとしている燃料の使用期間の延長等に対しては、完全に対応することができなくなるおそれがあることが近年になって明らかとなってきた。

ところで、ジルコニウム合金の耐均一腐食性を向上させることが可能な技術として、例えば特開昭61-270360号公報には、ジルカロイ4を用い、焼鈍時間を t 、焼鈍温度を T とした場合に、

$$t \cdot e^{-45000/T} > 2.3 \times 10^{-14} \dots \textcircled{1}$$

なる関係を満足する焼鈍時間 t および焼鈍温度 T の条件下で、焼鈍を行って、析出第2相粒子（金属間化合物）の占める体積を最大にして、ジルコニウム・マトリクス中の固溶Fe量を最小にする技

こととなり、設備上または工業上、実際には実施することができない。

ここに、本発明の目的は、高温水または高温水蒸気中におけるジルコニウム合金の耐均一腐食性を大幅に向上することができる高耐食性ジルコニウム合金の製造方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた。その結果、下記①ないし④に示すような新規知見を得た。すなわち、

①例えば、ジルコニウム合金からなるピレットをβ処理（溶体化処理）した後、α相の高温領域において熱間加工し、その後冷間加工して最終成品を得る場合に、前記熱間加工直後の冷却速度を比較的小さくするとその冷却過程および必要に応じて行われる焼鈍時における金属間化合物の粗大化が容易になり、該冷却およびその後の冷間加工を終了すると、高温水中または高温水蒸気中におけるジルコニウム合金の耐均一腐食性を著しく改善することができること、

②前記熱間加工の後であって前記冷間加工前に、 α 相の高温領域での焼鈍を行うことにより、前記耐均一腐食性の向上効果はさらに大きくなること、さらには

③前記②の焼鈍は、前記冷間加工の直後に行っても有効であることである。

このような知見に基づいて、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、ジルコニウム合金に50℃/秒以上の冷却速度で β 処理を行った後、熱間加工を行い、次いで600℃以下まで冷却し、さらに冷間加工を行う高耐食性ジルコニウム合金の製造方法において、

(i) 前記熱間加工は700～825℃の範囲で行うこと、および

(ii) 前記熱間加工後の冷却速度を1℃/秒以下とすること

を特徴とする高耐食性ジルコニウム合金の製造方法である。

Cr: 0.05～0.3%、Ni: 0.1%以下、を最大5%程度まで含有するジルコニウム合金を例示することができる。なお、上記以外のジルコニウム合金の組成は、上記組成の残部としてのZrおよび不可避免的不純物である。

なお、この上記の組成は、あくまでも代表的なジルコニウム合金の例示であり、本発明の範囲がこの組成にのみ限定されるものではないことはいうまでもない。ちなみに、これらの合金元素の組成の限定理由を簡単に説明する。

Sn: Zrの耐均一腐食性は不純物として含有される窒素により劣化することからその悪影響を消す元素として添加されている。しかし、スポンジの窒素レベルは現在では、数10ppm程度に抑えられており、製造工程中の吸収も最少限となるように配慮されている。したがって、Sn添加量は、従来のジルカロイの範囲よりも低くてよく、むしろ多量添加は耐均一腐食性を劣化させる原因となる。一方、Snはジルコニウム合金の強度の確保に影響を及ぼすために、0.5%以上の添

上記の本発明において、前記熱間加工後かつ前記冷間加工前および/または前記冷間加工後に、700～825℃の範囲で焼鈍を行うことが好適である。

(作用)

以下、本発明を作用効果とともに詳述する。

なお、本明細書においては、特にことわりがない限り、「%」は「重量%」を意味するものとする。

本発明は、略述すれば、従来から公知であるジルコニウム合金の製造方法において、熱間加工温度および該熱間加工直後の冷却速度を特定の範囲に限定することにより、高耐食性ジルコニウム合金を製造する方法である。

まず、本発明におけるジルコニウム合金は特定の組成を有する合金に限定する必要はなく、従来から公知のジルコニウム合金であればよい。

例えば、耐均一腐食性の向上に有効な合金元素として、重量%で

Sn: 0.5～1.7%、Fe: 0.05～0.5%、

加が有効である。そこで、Snの含有量は0.5%以上1.7%以下とすることが望ましい。

Fe: Feも耐均一腐食性に有効であるが、0.5%超の多量添加は冷間加工性を損なうため好ましくない。また、0.05%未満の含有量では耐均一腐食性の向上効果が認められない。そこで、Feの含有量は、0.05%以上0.5%以下と限定することが望ましい。

Cr: Crもジルコニウム合金に対してはFeと同じ効果を有する。したがって、含有量の下限は耐均一腐食性の向上効果が認められる0.05%とする。一方、Crは熱処理に敏感であり、金属間化合物として析出しやすいため、上限は0.3%とする。そこで、Crの含有量は、0.05%以上0.3%以下と限定することが望ましい。

Ni: Niは、耐均一腐食性の向上に少量の添加であっても非常に有効に作用する元素であるが、一方その添加量の増加に伴い、腐食時に発生する水素を母材中に取込み水素脆化を起こす一因となる。したがって、上限は0.1%とすることが

望ましい。

上記以外の組成は、Zrおよび不可避免的不純物である。

そして、例えば以上のような組成を有するジルコニウム合金に対して、まず β 処理を行う。この β 処理は、従来の β 処理と何ら異なることなく、例えば1025~1050℃程度の範囲に加熱しておいて、50℃/秒以上の冷却速度で急冷する処理を例示することができる。

このようにして、 β 処理を施されたジルコニウム合金に対して、本発明においては、熱間加工を行う。この熱間加工は、ジルコニウム合金を所望の形状に近い形状に加工するために行う。

本発明において、熱間加工時の加熱温度は、700~825℃の範囲である。この熱間加工時の加熱温度は、金属間化合物の加工後における均一な分布に寄与するとともに、耐均一腐食性の向上に有効に作用する。

また、本発明における熱間加工終了後の冷却速度は1℃/秒以下である。すなわち、該冷却速度

この冷間加工は、従来から行われているジルコニウム合金の製造の際に行われていた冷間加工と何ら異なるものではない。例えば、冷間加工の態様としては、押出、圧延、鍛造、引き抜き等を例示することができる。

このようにして、最終的に所望の耐均一腐食性を有するジルコニウム合金を製造することができる。

なお、この本発明においては、前記熱間加工後かつ前記冷間加工前および/または前記冷間加工後に、700~825℃の範囲で焼鈍を行うことが好適である。以下、この理由を説明する。

前記熱間加工後かつ前記冷間加工前に行う焼鈍は、本発明において、前記熱間加工後の冷却時に十分に発達させることができなかった金属間化合物を発達させるために行う。このような目的のために有効な焼鈍温度の範囲は、700~825℃である。この範囲を上回ると $\alpha+\beta$ 相に入るため、組織の不均一がおこり耐食性に悪影響をおよぼし、一方この範囲を下回ると金属間化合物が発達しな

が1℃/秒超であると、金属間化合物の成長が不十分となって、耐均一腐食性の向上が図れないからである。

熱間加工の態様は、特に制限を要するものではないが、例えば管の成形の場合には押出、板の成形の場合には圧延、さらに棒材の成形の場合には鍛造、さらには鍛造等を例示することができる。

また、熱間加工時の圧下率等も特に制限を要するものではないが、加工歪を十分加えて格子欠陥転位を導入し金属間化合物の析出核を増すため、断面減少率で30~80%程度であることが望ましい。

このようにして熱間加工を終了したジルコニウム合金を前記本発明の範囲内の冷却速度で、例えば室温まで冷却する。この冷却速度は必ず室温でなければならないことはない。すなわち、熱間加工後に600℃以下の温度に冷却すればよい。この温度以下では元素の拡散が遅く金属間化合物の発達には寄与しないからである。

そして、この冷却を終了したジルコニウム合金に、最終の仕上げを目的として、冷間加工を行う。

いため耐食性が改善されないためである。

なお、この焼鈍の目的は、前述のように、熱間加工時に充分発達しなかった残りの金属間化合物を発達させることにある。したがって、いたずらに長くする必要はなく、加工後の再結晶の完了する30分から4時間までであることが望ましい。

なお、この焼鈍は、熱間加工後冷間加工前のみならず、冷間加工後に行ってもよく、さらにそれらのどちらか一方のみで行ってもよい。

以上詳述したように、本発明により、高温水中または高温水蒸気中におけるジルコニウム合金の耐均一腐食性を大幅に向上することができる高耐食性ジルコニウム合金の製造方法を提供することが可能となる。

さらに本発明を実施例を用いて詳述するが、これはあくまでも本発明の例示であって、これにより本発明が限定されるものではない。

実施例

第1表に示す組成を有する2種の合金（ジルカロイ2、ジルカロイ4）を供試材として用いた。

第1表 (wt%)

| | Sn | Fe | Cr | Ni | O | Zr |
|--------|------|------|------|--------|------|----|
| ジルカロイ2 | 1.42 | 0.17 | 0.10 | 0.04 | 0.12 | 残 |
| ジルカロイ4 | 1.51 | 0.21 | 0.14 | <0.003 | 0.13 | " |

これらの供試材を、1050℃に1時間加熱・保持した後水焼入れするという処理を行った後、630～850℃の温度での熱間加工（断面減少率が60%の押出加工）を行い、その直後の冷却速度を、第2表に示す値として、室温まで冷却した。そして、この後に冷間加工（断面減少率が70%の圧延）を行って、最終的に板材として、試料No5ないし試料No8を得た。

これ以外の試料については、前記熱間熱間加工および冷却終了後に、第2表に示す条件で、焼鈍、冷間圧延および焼鈍を行って、同様の形状・寸法の試料No1ないし試料No4、試料No9ないし試料No11を得た。

これらの試料について、水蒸気オートクレーブにより、400℃×105kgf/cm²×2400時間の条件で

試験を行い、各試料の腐食増量を測定した。

さらにこれら試料中に析出していた金属間化合物を透過電子顕微鏡により観察し最大粒径を測定した。

これらの工程と結果について、第2表に併せて示す。

(以下余白)

第2表

| 試料No | 熱間加工 | | 焼鈍 温度×時間 (℃ hr) | 冷間加工 圧下率 (%) | 焼鈍 温度×時間 (℃ hr) | 金属間化合物の 最大粒径 (μm) | 腐食増量 (mg/dm ²) | 備考 |
|------|-----------|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------|
| | 温度 (℃) | 冷却速度 (℃/秒) | | | | | | |
| 1 | 750 | 0.7 | 700×2.0 | 70 | 800×2.0 | 0.4 | 86 | 本 発 明 例 |
| 2 | 700 | 0.5 | 730×2.0 | 70 | 720×2.0 | 0.4 | 75 | |
| 3 | 780 | 0.5 | 800×2.0 | 70 | 820×2.0 | 0.5 | 70 | |
| 4 | 820 | 0.01 | 750×2.0 | 70 | 780×2.0 | 0.6 | 62 | |
| 5 | 740 | 0.7 | — | 70 | — | 0.4 | 88 | |
| 6 | 700 | 0.5 | — | 70 | — | 0.3 | 94 | |
| 7 | 780 | 0.5 | — | 70 | — | 0.4 | 80 | |
| 8 | 820 | 0.01 | — | 70 | — | 0.6 | 65 | |
| 9 | 670 | ≈10 | 600×2.0 | 70 | 600×2.0 | 0.1 | 130 | 比 較 例 |
| 10 | 630 | 0.8 | 600×2.0 | 70 | 600×2.0 | 0.2 | 133 | |
| 11 | 840 | ≈4.7 | 600×2.0 | 70 | 600×2.0 | 0.2 | 156 | |

(注) = は本発明の範囲外。

第2表から明らかなように、本発明により、従来より、耐均一腐食性を改善することができたことがわかる。

これに対して、試料No9および試料No11は、それぞれ熱間圧延温度および前記熱間圧延後の冷却速度が本発明の範囲外であるために、耐均一腐食性が改善されていないことがわかる。

試料No10は、熱間加工温度が本発明の範囲外であるために、やはり耐均一腐食性が改善されていないことがわかる。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明により製造されるジルコニウム合金は、耐均一腐食性に優れ、例えば原子炉燃料部材用として、高温・高圧の水または水蒸気の環境下で長期間にわたって使用することができる。

また、熱間加工後の冷却時に、金属間化合物を粗大化させるために、従来のように、長時間の焼鈍を行う必要がなくなり、設備上または操業上、実現が可能な発明である。

かかる効果を有する本発明の意義は、極めて著
しい。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一(外1名)